

چکیده

یکی از مهم‌ترین منابع استحصال عناصر باارزش و عناصر نادر خاکی، باطله حاصل از فرایند تولید آلومینا از بوکسیت است که به آن گل قرمز گفته می‌شود. وجود عناصر باارزشی مانند تیتانیوم و عناصر نادر خاکی، گل قرمز را به یک سرمایه معدنی قابل توجه تبدیل کرده است. در طی فرایند بایر، در نتیجه حرارت و فشار، ترکیبات جدیدی تشکیل می‌گردد که هر کدام کاربردهای خاص و ویژه‌ای دارند. استحصال تیتانیوم موجود در این باطله، به علت شرایط خاص کانی‌شناسی این باطله نسبت به سایر منابع تیتانیوم، علاوه بر حذف مرحله پرهزینه خردایش، امکان استفاده از روش‌های فرآوری کم‌هزینه و دستیابی به محصولی باکیفیت و ارزش اقتصادی بالا را فراهم کرده است. از دیگر تشکیل‌دهنده‌های مهم این باطله، عناصر نادر خاکی است که امروزه دارای اهمیت زیادی در صنایع استراتژیک هستند. میزان گل قرمز تولیدی در کارخانه تولید آلومینای جاجرم، سالانه یک میلیون تن برآورد شده است.

پس از انجام مطالعات کتابخانه‌ای در مورد گل قرمز و روش‌های فیزیکی و شیمیایی استحصال محصولات آن، به منظور انجام فرایند نمونه‌گیری، طراحی نقاط نمونه‌گیری به گونه‌ای که تقریباً دربرگیرنده و معرف کل سد باطله اصلی و پرشده باشد، توسط متخصصان نمونه‌گیری از ۱۲ نقطه از عمق ۰/۵ متری انجام گرفت. سپس مطالعات شناسایی شامل اندازه‌گیری جرم مخصوص، دانه‌بندی، آنالیز کانی‌شناسی و شیمیایی بر روی نقاط نمونه‌برداری شده و همچنین نمونه معرف انجام شد. بر اساس گزارش کانی‌شناسی مشخص شد که خواص نقاط نمونه‌برداری مشابه هم است و پس از تهیه نمونه معرف آزمایش‌ها بر روی آن انجام شد. نمونه معرف گل قرمز به صورت عمده حاوی کانی‌های کاتویت، همتایت، کلسیت، کانسکرنیت، آنتاز و شاموزیت است. نمونه معرف حاوی ۱۹/۴٪ آهن، ۵/۳۲٪ اکسید تیتانیوم، ۷۷۵ ppm عناصر نادر خاکی و ۶/۴ درصد آلومینیوم است.

پس از اتمام مراحل نمونه‌برداری و شناسایی گل قرمز، مطالعات فرآوری باهدف بازیابی تیتانیوم و عناصر نادر خاکی آغاز و بر اساس مطالعات شناسایی نمونه مشخص شد که با توجه به فازهای درگیر و همچنین محدوده دانه‌بندی نمونه (d_{80} کمتر از ۱۰ میکرون)، جدایش فیزیکی بر روی نمونه اولیه گل قرمز میسر نخواهد بود. بر همین اساس بر اساس مطالعات کتابخانه‌ای و آزمایش‌های مقدماتی تصمیم بر آن شد تا

بررسی عملیات احیای آهن گل قرمز به همراه جدایش فیزیکی پس از آن، لیچینگ مستقیم بر روی گل قرمز و لیچینگ بر روی محصول حاصل از جدایش مغناطیسی گل قرمز احیاشده در دستور کار قرار گیرد. مرحله احیا - جدایش مغناطیسی و لیچینگ بر روی نمونه گل قرمز اولیه بر اساس پیشنهاد و نظر مشاور خارجی انجام شد و ادامه کار جهت لیچینگ بر روی محصول جدایش مغناطیسی آهن احیاشده و همچنین مراحل بعدی فرایند بر روی محصول حاصل از لیچینگ انجام شد.

به منظور بازیابی و حذف آهن از بار اولیه در مرحله پیش پرعیارسازی آزمایش‌های پیرو متالورژی و جدایش مغناطیسی شدت بالا آزمایش و مشخص گردید از آنجاکه محتوای آهن هماتیتهی گل قرمز با عناصر دیگر نیز درگیر است، جدایش آهن در مرحله پیش پرعیارسازی با به کارگیری روش مغناطیسی شدت بالا امکان پذیر نیست. در آزمایش‌های پیرو متالورژی زغال به عنوان عامل احیاکننده بکار گرفته شد تا بتوان آهن موجود در بار اولیه را احیا کرده و در مرحله بعد با جدایش مغناطیسی آن را جدا کرد. از آنجاکه در آزمایش‌های اولیه نتایج رضایت بخشی از فرایند احیا حاصل شد. پارامترهای احیا مورد بررسی قرار گرفت تا حالت بهینه آن به دست آید. در نهایت حالت بهینه پیش پرعیارسازی شامل مراحل احیا و به دنبال آن جدایش مغناطیسی شدت پایین ۱۰۰۰ گوس، در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد، مدت زمان ۲ ساعت، نسبت زغال به گل قرمز ۳، چگونگی تماس پرشدگی زغال با بار ورودی گل قرمز در فرایند احیا با روش پرشدگی میله‌ای (Blend Method)، حضور کربنات سدیم با نسبت کربنات سدیم به گل قرمز ۰/۲ و دانه بندی بار اولیه به جدایش مغناطیسی با شدت ۱۰۰۰ گوس در محدوده ۳۵ تا ۱۰۰ میکرون بدست آمد. بر همین اساس ۳۰ درصد از بار اولیه با بازیابی ۶۶ درصد آهن به پرعیار مغناطیسی راه یافت و ۷۰ درصد وزنی باطله جدایش مغناطیسی با بازیابی ۳۴ درصد آهن، ۶۶ درصد عناصر نادر خاکی و ۷۵ درصد تیتانیوم به دست آمد. مشاهده گردید که این روش به عنوان یک روش جدایش به واسطه انتقال میزان بالایی از آهن به همراه تیتانیوم موفقیت آمیز نیست و لذا مراحل لیچینگ بر روی باطله اجرا گردید. آزمایش‌های لیچینگ با ۳ اسید معدنی سولفوریک، کلریدریک و نیتریک در شرایط قوی تحت دما، و در فشار اتمسفر انجام شد که بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده شد در لیچینگ با سولفوریک اسید بازیابی عناصر نادر بیشتر از ۵۰ درصد نیست و تیتانیوم تا بیشتر از ۹۰ درصد بازیابی میشود اما در لیچینگ با کلریدریک اسید و نیتریک اسید، بازیابی عناصر نادر کمتر از ۳۵ درصد و بازیابی تیتانیوم کمتر از ۳۰ درصد به دست آمد. بنابراین با وجود اینکه بازیابی تیتانیوم با اسید سولفوریک دارای راندمان بالایی بود اما با توجه به بازیابی پایین عناصر نادر مشخص شد پس از احیا آهن در کوره قابلیت لیچینگ نمونه کاهش پیدا می کند. مشاهده گردید در فرایند هضم

اسیدی با اسیدسولفوریک با نسبت وزنی ۳ به ۱ اسید به جامد در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۳ ساعت و سپس با ۴۵ دقیقه لیچینگ درون آب، میزان بازیابی عناصر نادر حدود ۶۰ درصد، تیتانیوم ۷۷ درصد و آهن ۶۰ درصد به دست می آید که نسبت به لیچینگ معمولی با اسیدسولفوریک مزیت قابل توجهی ندارد. لذا لیچینگ نسبت به هضم ترجیح داده میشود. بازیابی در هضم قلیایی با سود سوزآور در دمای ۷۵ درجه، زمان ۵ ساعت و با غلظت ۶ نرمال و دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد، زمان ۵ ساعت و غلظت ۱۵ نرمال منجر به بازیابی ناچیز عناصر مورد نظر شد.

با توجه به موفقیت آمیز نبودن بازیابی تیتانیوم و فلزات نادر نمونه های احیا شده و با در نظر گرفتن نظر مشاور خارجی پروژه، در ادامه آزمایش های لیچینگ اسیدی و قلیایی بر روی نمونه اولیه گل قرمز صورت پذیرفت. لیچینگ قلیایی با استفاده از سود و در دما و زمان بالا انجام شد و مشاهده گردید که انحلال عناصر نادر و تیتانیوم با استفاده از لیچینگ قلیایی مناسب نمی باشد. از آنجایی که گل قرمز خود حاصل لیچینگ قلیایی در شرایط دما و فشار بالا است از قبل نیز انتظار می رفت که لیچینگ قلیایی بر روی نمونه خام گل قرمز نتیجه مطلوبی به همراه نداشته باشد

در ادامه و مطابق نظر مشاور خارجی لیچینگ اسیدی با استفاده از سه اسید معدنی سولفوریک، کلریدریک و نیتریک و همچنین اسیدهای آلی سیتریک اسید و اسید اگزالیک با بررسی زمان، دما و غلظت اسید جهت انحلال تیتانیوم و عناصر نادر خاکی بر روی گل قرمز انجام شد. لیچینگ با اسیدسولفوریک علی رغم انحلال بیشتر عناصر منجر به جدایش عناصر نادر از تیتانیوم نشد و باعث انحلال بخش اعظم گل قرمز شد. لیچینگ با اسیدکلریدریک پس از انحلال عناصر در شرایط دمای ۷۵ درجه و اسید ۱۰ درصد با افزایش زمان منجر به رسوب مجدد تیتانیوم در کیک لیچینگ شد. در لیچینگ با اسید نیتریک میزان بازیابی عناصر نادر از تیتانیوم بیشتر بود و در شرایط سطح پایین غلظت اسید و سطح بالای زمان با افزایش دما، رسوب تدریجی تیتانیوم مشاهده شد که منجر به جدایش جزئی از عناصر نادر می شود اما به صورت کلی انحلال عناصر نادر و تیتانیوم کافی نبود. بهترین قابلیت لیچینگ عناصر به صورت تجمعی در اسیدکلریدریک مشاهده شد که تا ۸۰ درصد وزنی نمونه را در خود حل می کرد که از نظر ورود ناخالصی های مختلف در محلول، گزینه مطلوبی نمیباشد. سولفوریک اسید نیز با انحلال بیشتر از ۸۰ درصد تیتانیوم و ۵۰ درصد عناصر نادر گزینه مناسبی برای لیچینگ گل قرمز است که میبایست جدایش ناخالصی ها از محلول لیچینگ در آن صورت گیرد.

در نهایت، با توجه به بازیابی پایین عناصر نادر خاکی و تیتانیوم و همچنین عدم جدایش این دو از یکدیگر، لیچینگ با اسیدسیتریک نتیجه بخش نبود. نتایج اولیه با استفاده از اسید اگزالیک غلیظ در دمای محیط یا دمای ۷۵ درجه نشانگر انحلال تیتانیوم و عناصر نادر بود. البته برای استفاده از این روش باید مسائل فنی و اقتصادی استفاده از اسید اگزالیک در نظر گرفته شود.

پس از توقف همکاری با مشاور خارجی و آغاز همکاری با مشاور داخلی پروژه، لیچینگ با استفاده از اسید سولفوریک به واسطه ارزان بودن، در دسترس بودن، خاصیت کم خوردگی این اسید روی تجهیزات و سهولت کار در دستور کار قرار گرفت. در ابتدای فرآیند پیشنهادی، یک مرحله شستشوی گل قرمز با آب در نظر گرفته شد تا با کاهش قلیاییات گل قرمز به کاهش مصرف اسید و افزایش قدرت لیچینگ اسیدی با اسیدسولفوریک کمک شود. این محلول شستشو در ادامه جهت افزایش pH محلول محتوی یونهای تیتانیوم و هیدرولیز تیتانیوم استفاده میشود. پس از شستشوی گل قرمز و جهت کاهش فاز کربنات‌های موجود در گل قرمز یک مرحله کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه طی مدت‌زمان ۲ ساعت صورت گرفت که منجر به کاهش ۹ درصدی وزنی نمونه شد. سپس گل قرمز کلسینه شده به عنوان ماده اولیه در کلیه آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

در ابتدای آزمایش‌ها انحلال و جهت تعیین اثر غلظت اسید سولفوریک بر میزان انحلال عناصر نادر و بررسی سینتیک انحلال، لیچینگ با اسید سولفوریک رقیق در دستور کار قرار گرفت. پیش بینی میشد با توجه به آزاد بودن و در معرض قرار گرفتن عناصر نادر موجود در نمونه بتوان عناصر نادر خصوصاً اسکاندیوم را بدون انحلال تیتانیوم بازیابی کرد. نتایج نشان داد بازیابی عناصر نادر در بهترین حالت برای اسکاندیوم از ۱۳ درصد بالاتر نرفته و در نتیجه لیچینگ با اسیدسولفوریک رقیق از دستور کار خارج شد.

در ادامه لیچینگ گل قرمز کلسینه شده با اسیدسولفوریک غلیظ ۱۱۲۴ گرم بر لیتر باهدف انحلال عناصر نادر خصوصاً اسکاندیوم و تیتانیوم در دستور کار قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های لیچینگ اسیدی بر روی گل قرمز کلسینه شده در شرایط فوق نشانگر انحلال بیش از ۸۰ درصدی اسکاندیوم و ۱۰۰ درصدی تیتانیوم بود. در این روش امکان جدایش انتخابی تیتانیوم در فیلتر کیک در مرحله لیچینگ وجود نداشت. در ادامه سعی شد پس از انحلال عناصر نادر و تیتانیوم با افزایش تدریجی pH با استفاده از آب و سود (محلول شستشوی مرحله اول) در پالپ ترسیب تیتانیوم صورت پذیرد. در نتیجه این بررسی مشخص شد که با افزایش pH تا محدوده ۰/۹ رسوب تیتانیوم آغاز نمی‌شود و با افزایش بیشتر pH رسوب تیتانیوم آغاز می‌شود

در حالیکه با افزایش آب به سیستم بعد از لیچینگ میزان انحلال تیتانیوم و اسکاندیوم افزایش می‌یابد. در نهایت مشخص شد در شرایط استفاده از اسیدسولفوریک ۱۱۲۴ گرم بر لیتر و درصد جامد ۲۰ درصد در دمای بالای ۸۵ درجه می‌توان تیتانیوم و اسکاندیوم را حل کرد و با افزودن آب به سیستم تا رسیدن به درصد جامد ۱۰ درصد که به دلیل بهبود کیفیت فیلتراسیون انجام می‌شود می‌توان اسکاندیوم، آهن و عناصر نادر را در مقادیر بیشتر از ۹۵ درصد بازیابی کرد. در این روش بازیابی تیتانیوم را به بیشتر از ۹۰ درصد می‌رسد. بر همین اساس آزمایش‌های لیچینگ با شرایط ذکر شده انجام و پس از فیلتر کردن پالپ و جدایش فیلتر کیک، جدایش تیتانیوم و اسکاندیوم از درون PLS انجام شد. در نتیجه انجام لیچینگ گل قرمز کلسینه شده، ملاحظه شد، کیک فیلتر به دست آمده به‌عنوان محصول جانبی فرآیند حاوی ۳۰ درصد SO_3 ، ۲۰ درصد CaO ، ۱۷/۵ درصد SiO_2 و حدود ۲ درصد Al_2O_3 به همراه ۲۸ درصد مواد فرار است. کانی متبلور که در پراش پرتو اشعه X شناسایی شده نیز سولفات کلسیم یا انهدریت می‌باشد.

تولید PLS با حجم بیشتر در شرایط دمای بالای ۸۵ درجه با اسید ۱۱۲۴ گرم بر لیتر با درصد جامد ۳۰ درصد انجام و پس از گذشت ۳ ساعت با افزودن آب و رسیدن به درصد جامد ۱۰ درصد فیلتراسیون انجام و PLS با pH با اسیدیته بالا تهیه شد. به جهت جلوگیری از مزاحمت آهن ۳ ظرفیتی در فرآیند ترسیب تیتانیوم، تبدیل آهن ۳ ظرفیتی به آهن ۲ ظرفیتی با استفاده از انحلال آهن عنصری در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار گاز آرگون انجام شد. سپس با استفاده از سود ۵ مولار pH تا محدوده ۱/۵ بالا آورده شد و با افزایش دما تا رسیدن محلول به نقطه جوش، ترسیب تیتانیوم در محلول آغاز شد. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها با این روش بیش از ۸۵ درصد تیتانیوم رسوب داده شد. رسوب به دست آمده پس از یک مرحله شستشو با اسیدسولفوریک و یک مرحله شستشو با آب مقطر مجدداً فیلتر و در آن خشک شد و جهت تبدیل $Ti(OH)_4$ به TiO_2 در کوره با دمای ۱۰۰۰ درجه و به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. بر اساس نتایج آنالیز XRF رسوب به دست آمده دارای خلوص بالای ۹۲ درصد TiO_2 و حدود ۶ درصد Fe_2O_3 است. در صورتیکه حذف آهن سه ظرفیتی با تشخیص مقدار دقیق محتوی آهن محلول و تبدیل کامل آهن ۳ ظرفیتی به ۲ ظرفیتی صورت پذیرد، یا آهن موجود در محصول تیتانیوم به دست آمده با استفاده از اسید شویی حذف شود انتظار میرود که خلوص تیتانیوم حاصله به بالاتر از ۹۸ درصد افزایش یابد. البته این امر نیازمند تولید محصول در مقیاس نیمه صنعتی است. نتایج آنالیز ICP با استفاده از ذوب قلیایی نمونه عیار تیتانیوم غیر اکسیدی را برابر ۵۷/۳۴ درصد و آهن را ۴ درصد نشان می‌دهد. بر اساس نتیجه پراش پرتو اشعه ایکس کانی روتیل یا اکسید تیتانیوم به صورت بلورهای TiO_2 فاز تشکیل دهنده اکسید

تیتانیوم است. فاز جزئی دیگری که به صورت ناخالصی مشاهده شده است کانی پسیدوبروکیت است که به صورت ترکیب اکسید آهن و تیتانیوم است.

پس از ترسیب تیتانیوم از پسماند باقی مانده جهت استحصال اسکاندیوم و برخی عناصر دیگر استفاده شد. تبخیر پسماند باقی مانده از ترسیب تیتانیوم یا همان PLS عناصر نادر به جهت افزایش غلظت اسکاندیوم انجام شد که به موجب آن رسوبات بلورهای سولفات سدیم، سولفات آهن و ترکیب سولفات سدیم و آهن به دست آمد و غلظت اسکاندیوم از ۲ میلی گرم بر لیتر تا ۴ میلی گرم بر لیتر افزایش پیدا کرد.

ترسیب عناصر نادر از PLS عناصر نادر با استفاده از اگزالیک اسید بر روی نمونه اولیه و نمونه تبخیر شده PLS عناصر نادر به علت غلظت کم آنها، منجر به رسوب این عناصر از محلول نشد. به همین دلیل، استخراج حلالی اسکاندیوم از PLS عناصر نادر و همچنین محلول تبخیر شده PLS عناصر نادر با استفاده از حلال های آلی دپا و TBP و همچنین ترکیب این دو بر روی PLS عناصر نادر و PLS عناصر نادر تبخیر شده بررسی شد. نتایج آزمایشات استخراج حلالی نشانگر عدم استخراج با استفاده از TBP و استخراج با استفاده از دپا می باشد که در این صورت می توان اسکاندیوم و تیتانیوم باقی مانده در محلول را به صورت همزمان استخراج کرد.

بررسی سینتیکی استخراج اسکاندیوم از PLS عناصر نادر با هدف جدایش سینتیکی اسکاندیوم و تیتانیوم منجر به استخراج انتخابی اسکاندیوم نشد. همچنین ملاحظه شد که استفاده از تعدیل کننده دکانول برای کاهش فاز سوم در مرحله جدایش فازهای آلی و آبی مؤثر است. به همین دلیل عملیات استخراج حلالی با استفاده از دپای ۵ درصد به همراه ۳۰ درصد دکانول در دمای محیط و pH طبیعی PLS عناصر نادر (محدوده مقدار ۱) با نسبت آلی به آبی ۵ به ۱ توانست بیش از ۹۵ درصد اسکاندیوم و حدود ۱۲ درصد تیتانیوم را استخراج کند.

در ادامه و جهت تهی سازی فاز آلی، استیریپینگ با استفاده از اسیدسولفوریک در pH برابر با ۱ با نسبت آلی به آبی ۱:۱ در دمای محیط امتحان شد که نتیجه مطلوب در پی نداشت و کمتر از ۱ درصد اسکاندیوم و ۱۷ درصد تیتانیوم بازیابی شدند. به همین دلیل استیریپینگ با سود ۵ نرمال با نسبت آلی به آبی ۱:۱ در دمای محیط امتحان شد که پس از ترسیب رسوبات قهوه ای رنگ، بازیابی ۸ درصد اسکاندیوم و ۶ درصد تیتانیوم در محلول آبی را به همراه داشت. پس از جمع آوری و آنالیز رسوبات قهوه ای رنگ مشخص شد عیار اسکاندیوم در این رسوبات به بیش از ۱۱۲۵ ppm رسیده است

